Spain, Boletín

P. O. P. L. LIBRARY
JUN 16 1959
FISH & WILDLIFE SERVICE

INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

MINISTERIO DE MARINA

La fosfatación «directa» de las estructuras marinas

por

Antonio Arévalo Arocena

BOLETÍN DEL

INSTITUTO ESPAÑOL DE OCEANOGRAFIA

N.° 91 MADRID 15-IX-1958

ULTIMOS NUMEROS PUBLICADOS

53.—A. Rodríguez de las Heras y M. C. Méndez Isla: «Contribución a los estudios químicos sobre pescados españoles».

54.—José M.ª Navaz y F. de P. Navarro: «Nuevas observaciones sobre la sardina del Golfo de Vizcaya (1951) y consideraciones sobre la estadística de pesca».

55.—R. Fernández y F. de P. Navarro: «La sardina de Santander. Observaciones en 1950 y 1951».

56.—M. Oliver y F. de P. Navarro: «Nuevos datos sobre la sardina de Vigo (febrero de 1950 a marzo de 1952)».

57.—Emma Bardán y F. de P. Navarro: «Estudios sobre la sardina de Málaga en 1951 y consideraciones sobre la variabilidad de su fórmula vertebral»

58.—M. Oliver y F. Navarro: «La alacha y la sardina de Baleares. Investigaciones en 1950 y 1951».

59.—F. Lozano: «Monografía de los Centracántidos mediterráneos, con un estudio especial de la biología, biometría y anatomía de *Spicara smaris* (L.)»

60.—E. Jimeno y A. Arévalo: «Acción inhibidora del ácido pirogálico en la corrosión del hierro por el agua del mar».

61.—P. Balle: «Fitoplancton de la bahía de Palma de Mallorca (Año 1952)».

62.—B. Andreu: «Sobre la relación entre el número de branquispinas y la talla en la sardina española (*Sardina pilchardus* (Walb.))».

63.—M. Cliver: «Bionomia de los fondos de 300 a 600 mts. en el Sur y Suroeste de Mallorca...».

64.—F. Lozano Cabo: «Notas sobre una Campaña de prospección pesquera en la Mar Chica de Melilla».

65.—A. Fernández del Riego y A. Rodríguez de las Heras: «Determinación colorimétrica de la alteración del pescado».

66.—Fernando Lozano Cabo: «Una campaña de prospección pesquera en Mar Menor (Murcia)».

67.—Luis Bellón †: «Historia Natural del Atún, *Thunnus thynnus* (L.). Ensayo de síntesis».

68.—Pedro Balle: «Análisis cualitativo del fitoplancton de la Bahía de Palma de Mallorca en 1953».

69.—Joaquín Gómez de Llarena: «Algunos datos sobre sedimentos recogidos por el «Xauen» en la campaña de otoño de 1952».

70.—Francisco Hernández Pacheco: «Características del zócalo continental del Africa Occidental española». (Encuadernado con el boletín número 69.)

71.—Campañas del «Xauen» en los años 1949 y 1950. Registro de operaciones.

72.—García Pineda y Dominica Montequi: «Acerca de la sustancia anticoagulante de las algas rojas.»

73.—A. Rojo Lucio: «Datos sobre la edad del bacalao (*G. callarias* L.),

(*Sigue en tercera página de la cubierta.*)

LA FOSFATACION «DIRECTA» DE LAS ESTRUCTURAS MARINAS

por

ANTONIO ARÉVALO AROCENA

Número 91 15 de septiembre de 1958

Antonio Arévalo Arocena

LA FOSFATACION «DIRECTA» DE LAS ESTRUCTURAS MARINAS

La fosfatación como medio protector de las grandes estructuras marinas

La fosfatación es hoy un proceso totalmente generalizado en el campo industrial, por ofrecer dos facetas de gran interés técnico: 1) La ayuda que presta al trabajo en frío de los materiales ferrosos (trefilación, embutición, extrusión, etc.), y 2) El aumentar la vida de servicio y la adhesión de las pinturas empleadas en la protección de los metales y al mismo tiempo evitar la corrosión.

Este segundo aspecto anticorrosivo, necesario cuando se desee un aumento de la vida de servicio de las pinturas, y, por tanto, de los materiales ferrosos, se aplica actualmente en algunos casos a las estructuras marinas. La pintura protege, por sí misma, por constituir un impedimento físico para el contacto metal/medio corrosivo, es decir, por formar una película plástica de un material orgánico polímero, cuya impermeabilidad depende de la calidad de la pintura utilizada, pero que exige ante todo, sea cual sea la pintura, una correcta preparación de la superficie del metal. Es necesario, por lo tanto, eliminar totalmente la grasa, el óxido y la capa de laminación, ya que sin estos requisitos la adhesión de la pintura no es óptima y por esta razón su comportamiento será deficiente por muy buena que sea la

pintura aplicada ; este aspecto de la adhesión es de la mayor significación. Además de la adhesión y de la impermeabilidad, otro factor a considerar en las pinturas es el pigmento que contienen, el cual puede inhibir la corrosión, bien por sacrificio, caso del polvo de cinc, o por ser un agente pasivante, casos del minio de plomo y del cromato de cinc.

De los tres factores citados, acaso los más importantes sean los dos primeros (de naturaleza física) la adhesión y la impermeabilidad, siendo la acción inhibidora del pigmento una mejora adicional del comportamiento de la pintura frente a la corrosión.

La impermeabilidad de una película de pintura depende del material polímero o polimerizable que la constituye y dicha película debe contener un número mínimo de poros. En cuanto a la adhesión, un medio de mejorarla en elevado grado es por previa fosfatación de las superficies metálicas antes de proceder a su pintado.

La capa cristalina de fosfato es un buen absorbente de las sustancias macromoleculares y constituye una buena «llave» para las pinturas, aceites, grasas, ceras, etc., mejorando así, de un modo notable, la adhesión de los acabados y ampliando la vida de servicio de los mismos. Pero no es sólo el facilitar el anclaje de la pintura el único beneficio aportado por la capa fosfática, sino que ella misma actúa como un potente inhibidor contra la corrosión. Por ejemplo, si una placa de hierro se pinta simplemente y otra de igual naturaleza se fosfata y pinta con la misma pintura, y entonces a ambas se las hace una raya que deje al descubierto la superficie del metal para, a continuación, someterlas a la acción de un medio corrosivo, se observa que en la que ha sido sólo pintada, la capa de pintura se levanta debido a que el óxido de hierro se ha extendido por debajo de la película de pintura, mientras que la fosfatada no presenta dicho fenómeno y la pintura permanece adherida, localizándose la corrosión en la zona rayada, debido a que la capa fosfática ha impedido que la corrosión se extienda entre las superficies de contacto metal/capa de pintura.

En realidad, las condiciones óptimas para obtener una máxima vida de servicio dependen de un fosfatado idóneo, denso y de grano fino, y de la aplicación de una pintura plástica de buena calidad. Del sistema formado por la capa fosfática y la película de pintura depende la resistencia del conjunto a la acción corrosiva de los distintos medios ambientales.

La fosfatación es un proceso regido por la ley de acción de masas y es, por lo tanto, rigurosamente cierto y controlable. La formación

de las capas de fosfato se verifica de acuerdo con el siguiente equilibrio:

$$3\ Zn\ (H_2PO_4)_2 \rightleftharpoons Zn_3\ (PO_4)_2 + 4\ H_3PO_4$$

Los valores de la constante de equilibrio difieren, como es lógico, con la temperatura. Así es posible disponer de soluciones que trabajen a distintas temperaturas, si éstas se preparan de acuerdo con el valor de la constante para las temperaturas consideradas. Esto es así cuando se trata de un verdadero proceso de fosfatación por inmersión o aspersión y se ha realizado con todo rigor el pretratamiento de la superficie del metal (desengrasado, decapado y los correspondientes enjuagados). De este modo, la superficie a fosfatar está en contacto directo con la solución fosfática, ya que no existe ningún impedimento para ello al no haber ni grasa ni óxido; entonces el ácido fosfórico de la solución fosfática ataca al metal «desnudo», lo cual da origen a un consumo de ácido y al ocurrir esto, el equilibrio se desplaza hacia la derecha y se forma la capa de fosfato tricíncico.

Todo lo anterior se cumple en un proceso por inmersión o aspersión, pero no es posible controlar un tratamiento, de modo riguroso, cuando se opera por aplicación directa a brocha o muñequilla sobre superficies imperfectamente preparadas. No obstante, son muchas las firmas nacionales y extranjeras que preparan soluciones de aplicación directa destinadas a la fosfatación de grandes estructuras, en las cuales es difícil o imposible el proceso por inmersión o aspersión.

En el proceso directo, al no ser posible un pretratamiento riguroso de la superficie metálica, éste se reduce a un imperfecto decapado de la citada superficie por medio de una rasqueta, cepillo de alambre, martillo neumático y menos frecuentemente a la llama del soplete. Por lo tanto, después de esta preparación queda sobre la superficie, además de la grasa, excepto en el último caso, el óxido de hierro fuertemente adherido y la capa de laminación tenaz. Todo esto hace que esta aplicación no sea reproducible en sus resultados; en realidad, para poder realizar el proceso con garantía habría que conocer la cantidad de óxido remanente por unidad de superficie (orín más capa de laminación), condición física de este óxido (es decir, su atacabilidad al ácido fosfórico), para entonces preparar una solución equilibrada a la temperatura a que se va a trabajar, y que además contuviese una cantidad adicional de dicho ácido de acuerdo con la cantidad y naturaleza del óxido no desprendido después del decapado. Amén de

tener que mantener la solución sobre la superficie, es decir, mojada ésta con la solución, el tiempo requerido para la formación de la capa. Como es fácil comprender, cada caso necesitaría una solución específica y, por lo tanto, no es realizable en la práctica.

Existe, pues, una solución de continuidad entre el proceso de inmersión y el de aplicación directa, pasando de la completa regulación en todos los casos con el primero, a no ser regulable en una acción rápida con el segundo. Sin embargo, este último aporta siempre un sensible beneficio en la vida de servicio de las estructuras acabadas con pintura, aunque bien es verdad que no se puede predecir en qué cuantía exacta consistirá tal mejora. Independientemente de lo anterior, este tratamiento directo, indiscutiblemente beneficioso, se emplea con bastante profusión y se consiguen mejores resultados cuando se conoce a fondo el proceso.

No sólo se aconseja la fosfatación directa para la formación de capas más o menos densas de fosfato, sino que también se propugna y acepta el uso del ácido fosfórico como único agente a la vez decapante y fosfatante. Es decir, ya no se trata de una solución fosfática (fosfato monometálico, ácido fosfórico y aceleradores), sino del uso directo de dicho ácido sobre las grandes estructuras para eliminar el óxido y la capa de laminación, y que al mismo tiempo, en virtud de la formación de fosfato monoferroso, es capaz de dar origen a una ligerísima capa de fosfato férrico por la acción oxidante de la atmósfera, cuya capa facilita el anclaje de la pintura e inhibe la corrosión. Este procedimiento es actualmente aceptado en los Estados Unidos de América y se aplica a los cascos de los buques (4).

También se utiliza en las fábricas inglesas una variante del decapado con ácido fosfórico, conocido como procedimiento Footner, que es un método mixto de acción decapante y fosfatante que emplea ácido sulfúrico y fosfórico, conteniendo este último hierro, y que opera en caliente. Por lo tanto, este proceso está mucho más próximo a un verdadero tratamiento fosfático y también forma una delgada película de fosfato que aporta las mejoras ya citadas (3).

El proceso con ácido fosfórico, primero de los citados, tiene el inconveniente de que durante el tiempo que transcurre entre la aplicación del ácido y el pintado, en el caso concreto de los barcos, se corre el peligro de que por la acción de la lluvia desaparezca por lavado la mayor parte de la capa producida y dé origen a la formación de zonas oxidadas.

Con objeto de evitar la acción perniciosa de los agentes atmosféri-

cos, se pensó simultanear el tratamiento fosfórico con la aplicación de la pintura, y se creó con tal fin una imprimación conocida con el nombre de «Wash Primer». Esta imprimación fué desarrollada en los Estados Unidos de América por la Bakelite Corporation durante la Segunda Guerra Mundial y consiste en esencia en una solución alcohólica que contiene ácido fosfórico, una resina sintética (polivinilbutiral) y un pigmento inhibidor (cromato de cinc). Esta imprimación es capaz de formar una delgada capa de fosfato de hierro en virtud de la acción del mencionado ácido. En resumen, se trata de una pintura que a la vez produce una tenue capa de fosfato férrico (3, 4 y 6).

Actualmente, y como contrapartida a la acción del «Wash Primer», se ha puesto en uso la denominada fosfatación en fase disolvente. Esta fosfatación se realiza con una verdadera solución fosfática, si bien en este caso el disolvente no es el agua sino un líquido orgánico de naturaleza polar, y además contiene esta solución otras sustancias orgánicas disueltas, susceptibles de polimerizarse por condensación, dando origen a la formación de una delgadísima película impermeable. Es decir, aquí se pretende realizar a la vez la fosfatación y el «pintado», claro es que sin pigmento, formando sólo una tenue película de naturaleza orgánica. Este método ha sido aplicado con éxito en la protección de los cascos de los buques (9).

Realizar una buena fosfatación o una buena aplicación de una pintura exige un tratamiento estricto y riguroso, por lo que es fácil comprender que no se podrán cumplir tales requisitos cuando se intente simultanear ambas aplicaciones. Por esta razón, ninguno de los procedimientos citados puede aproximarse, en cuanto a éxito, a una aplicación correcta, por separado, de un verdadero fosfatado y de una imprimación con un producto de calidad.

Un proceso mixto de fosfatación y pintado (película de barniz) no puede ser totalmente satisfactorio y tampoco lo es de hecho, de un modo absoluto, la fosfatación directa, aunque se logre en la práctica mejorar en amplio grado la vida de servicio de las grandes estructuras. La fosfatación directa se emplea, como ya antes se indicó, en las grandes estructuras montadas, entre ellas los cascos de los barcos (2, 5 y 9), donde la fosfatación por inmersión en caliente es, en realidad, imposible. Ahora bien, esto es rigurosamente cierto en las estructuras ya montadas, pero como éstas están formadas de piezas individuales que, «a posteriori», se ensamblan por soldadura o remachado para constituir la estructura final, es posible

fosfatarlas, por lo tanto, antes de dicho montaje, si los componentes individuales se sumergen en una solución fosfática caliente, previo pretratamiento, y a continuación, una vez fosfatados, se impriman, procediendo entonces a su ensamblaje por soldadura o remachado. Como en la operación de montaje se daña la capa fosfática, es preciso corregir ésta o completarla por medio de una fosfatación directa y una posterior imprimación de las zonas dañadas. Este procedimiento, lógico en su totalidad, se usa hoy día en el tratamiento y preparación de estructuras considerables, como son los coches y vagones de ferrocarril (8), y en los tanques o depósitos para productos derivados del petróleo.

Este procedimiento de fosfatar las piezas y después proceder a su ensambladura, pudiera hacerse extensivo a los barcos y grandes estructuras marinas, siempre que no crease grandes problemas, que nosotros, por no vivirlo, no podemos preverlos.

Tratamiento preventivo de la corrosión con ácido fosfórico

Con objeto de comprobar la acción anticorrosiva del ácido fosfórico mediante la aplicación directa del mismo sobre superficies o estructuras de hierro o acero, que posteriormente son acabadas con una pintura, y conocer la concentración de dicho ácido más adecuada para este fin, se procedió a preparar distintas soluciones del mencionado ácido de las siguientes concentraciones: 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 molar.

Todas las probetas utilizadas en este trabajo experimental procedían de la misma chapa y fueron cortadas a las dimensiones de 7 por 5 cm. Las probetas estaban totalmente cubiertas de óxido férrico, pero no tenían capa de laminación.

La preparación de las superficies se realizó mediante un grosero decapado con un cepillo o carda de alambre de acero, con lo cual sólo se consigue eliminar el óxido suelto, permaneciendo el resto adherido en virtud de su condición física. Desprendido el óxido no adherente, se procedió a la aplicación, a brocha, de cada una de las soluciones de ácido fosfórico, antes citadas, sobre un número adecuado de probetas y una vez así tratadas se las dejó secar, en el medio ambiente, durante un período de tiempo de veinticuatro horas. Las probetas sometidas a la acción de las soluciones de baja con-

centración, en ácido, forman sobre la superficie metálica una película blanca pulverulenta, tanto más visible cuanto menor es el contenido en fosfórico.

Transcurrido el tiempo de secado se procedió a la aplicación de un acabado de pintura, que fué en todos los casos aquí tratados una pintura a base de clorocaucho y como pigmento inerte el óxido férrico ; el pintado se realizó a brocha y una vez efectuado se dejó transcurrir un espacio de tiempo de otras veinticuatro horas, al objeto de su total secado. Inmediatamente después de todo lo anterior, se introdujeron las probetas en la cámara de niebla salina (1), alimentada ésta con una solución de cloruro sódico al 3,5 por 100. La cámara por nosotros utilizada era de fabricación nacional y no se adaptaba rigurosamente a ninguna norma (ASTM, etc.), operando con ella a la temperatura ambiente.

Los ensayos en la cámara de niebla salina se consideran, en líneas generales, como análogos a los de exposición marina, aunque no reproducen todos los factores que existen en la vida de servicio de un material en el medio marino y, además, no se tienen en cuenta los factores de naturaleza biológica.

Las probetas a ensayar fueron preparadas por duplicado, con cada tratamiento ; unas, las pintadas, se destinaron a la cámara de niebla salina, y las otras, las no pintadas, se utilizaron para determinar la cantidad de ácido retenido por sus superficies a las veinticuatro horas de la aplicación de las soluciones fosfóricas.

El objeto de esta determinación es conocer la concentración del ácido retenido por unidad de superficie, sobre la cual se aplicó la pintura de acabado. El método seguido fué el siguiente : a las veinticuatro horas del tratamiento con las soluciones fosfóricas, se sumergieron las probetas así tratadas en un vaso conteniendo 250 c. c. de agua destilada. Una vez realizada esta digestión y extraídas las probetas se valoró la solución obtenida con sosa 0.01 N, utilizando como indicador la fenolftaleína.

Todos los datos, horas resistidas en la cámara de niebla salina, acidez expresada en miligramos por decímetro cuadrado, etc., de las probetas en ensayo, están contenidos en el cuadro primero. En éste se incluye también una probeta sin tratar con ácido fosfórico, simplemente pintada al clorocaucho-óxido férrico, al objeto de comparar los resultados. Las notaciones numéricas de las probetas se corresponden con las molaridades de las soluciones aplicadas sobre las mismas.

CUADRO PRIMERO

Resistencia a la corrosión de las probetas protegidas con un tratamiento con ácido fosfórico y pintadas con clorocaucho al óxido férrico, frente a la acción corrosiva de la cámara de niebla salina.

Probetas	Acidez retenida expresada en mgr/dm² de ácido fosfórico	Presencia de pequeños puntos aislados de orín	Corroídas	Adherencia de la pintura
7 M	100,4	96 horas	158 horas	Permanece adherida.
6 M	60,7	132 »	200 »	» »
5 M	63,8	96 »	176 »	» »
4 M	40,9	80 »	112 »	68 horas. La pintura se suelta al frotar en algunas pequeñas zonas.
3 M	31,1	96 horas	104 »	Permanece adherida.
2 M	21,0	No observados	80 »	60 horas. La pintura salta al frotar en algunos puntos.
1 M	8,9	»	60 »	44 horas. La pintura está algo rugosa.
0,5 M	2,1	20 horas	28 »	Permanece adherida.
0,25 M	1,7	20 »	28 »	» »
Testigo	0,0	16 »	36 »	» »

En este caso, como en los sucesivos de este trabajo, no se han considerado los vértices y aristas de las probetas, por ser zonas débiles sujetas a la acción mecánica de golpes o choques entre ellas, ya que las citadas probetas penden de un bastidor en el interior de la cámara y, además, porque no se pueden cubrir bien con la pintura los mencionados vértices y aristas, cuando, como en nuestro caso, la aplicación se efectúa a brocha. Por todo lo cual sólo se han tenido en consideración las caras de las probetas en el ensayo de resistencia a la niebla salina.

En el cuadro primero se observa que la resistencia a la corrosión aumenta con la concentración en ácido fosfórico de la solución aplicada y con la acidez retenida por la superficie tratada ; esto es así hasta un cierto límite (6 M y 60,7 mg/dm²), y luego desciende para mayores concentraciones. El tiempo resistido por la probeta 6 M es 5,5 veces superior al de la testigo sin tratar. También se deduce que las probetas a las que se aplicaron soluciones cuya concentración era

inferior a 1 M en fosfórico no mejoran la resistencia, en relación con la testigo.

Ensayo de distintas soluciones fosfatantes, de aplicación directa

De la experimentación realizada con ácido fosfórico se deduce que la concentración óptima en ácido libre, para una solución fosfática que ha de actuar directamente sobre superficies ferrosas groseramente decapadas, debe ser aproximadamente equivalente a la de un ácido fosfórico 5 ó 6 M. Se prepararon una serie de soluciones que variaban gradativamente en los contenidos en fosfórico, sin sobrepasar los límites antes citados.

Para la preparación de tales soluciones se partió de una verdadera solución fosfática equilibrada a 95° C. y destinada a trabajar por inmersión, a la cual se añadieron, sucesivamente, determinadas cantidades de ácido fosfórico y de agua destilada para obtener la concentración deseada, en cada caso, en ácido libre; éste, como es lógico, es la suma del ácido ya contenido en la solución original más el adicionado.

La solución de partida que sirvió para la preparación de la serie de soluciones poseía 33 puntos normales. Es decir, que 10 cc de dicha solución gastan 33 cc. de sosa normal en presencia de la fenolftaleína como indicador. En los procesos fosfatantes, los centímetros cúbicos de sosa de la normalidad especificada gastados en la valoración, generalmente tomando 10 cc. de la solución fosfática, se conocen con el nombre de puntos.

Las soluciones experimentales se prepararon tomando un volumen constante (709 cc.) de la verdadera solución equilibrada a 95° C. y adicionando por separado, a este volumen, distintas cantidades de ácido fosfórico de densidad 1,7 y del 85,4 por 100 de riqueza; después de estas adiciones, se completaron los volúmenes de cada solución a 1.000 cc. con agua destilada.

Además de las soluciones citadas, se utilizaron otras dos, una de ellas la ya tantas veces citada solución caliente (95° C.) para inmersión, y la otra fué una solución destinada a trabajar a 20° C., también por inmersión; es decir, esta última es una verdadera solución fosfática que sirve para operar a la temperatura ambiente,

pero sobre superficies correctamente preparadas, mientras que la aplicación en este caso se efectúa en presencia de óxido férrico. Todas estas soluciones fueron numeradas del 1 al 10, correspondiendo el número 9 a la solución a 95° C., y el 10, a la fría, a 20° C. Todas ellas se aplicaron directamente a brocha, inclusive la 9 y la 10; por lo tanto, estas dos últimas no actuaron correctamente, al no haber sido empleadas por inmersión ni haber sufrido las probetas un riguroso decapado y desengrasado.

La composición de todas ellas se da a continuación:

Núm.	Cc. de solución fosfática a 95° C.	Cc. de ác. fosfórico 1,7 y 85,4%	Cc de agua destilada	Cc. de soluc. fosfática a 20° C.
1	709	291	—	—
2	709	255	36	—
3	709	244	47	—
4	709	201	90	—
5	709	161	130	—
6	709	125	166	—
7	709	92	199	—
8	709	61	230	—
9	1.000	—	—	—
10	—	—	—	1.000

La solución 9, como ya se indicó, tiene 33 puntos normales, y la 10, destinada a trabajar a 20° C., sus puntos normales son 11,2.

Las soluciones de aplicación directa tienen que ser necesariamente más ácidas que las destinadas a un correcto proceso de fosfatación y, como es lógico, no sirven para operar por inmersión o aspersión; tal es el caso de las soluciones antes citadas, a excepción de la 9 y 10.

Estas soluciones ácidas de aplicación directa están generalizadas en el extranjero y existen algunas en nuestro país; de todas ellas se dice que fosfatan, y efectivamente lo hacen, aunque en un grado que es difícil de determinar, puesto que es de todo punto imposible prepararlas de acuerdo con la ley de acción de masas, debido a que se desconoce la cantidad y calidad del óxido presente sobre la superficie en el momento de la aplicación.

Al objeto de comparar las soluciones por nosotros preparadas con una de las extranjeras de aplicación directa, damos a continuación los puntos normales, determinados frente a la fenolftaleína y al azul de bromocresol, respectivamente, de nuestras soluciones 1 y 8,

que son los extremos de la serie en cuanto al contenido en ácido fosfórico, y los de la extranjera que se toma como referencia. Los puntos (c. c. de sosa gastados) determinados con la fenolftaleína miden la acidez total, y los valorados frente al azul de bromocresol representan la acidez libre de la solución considerada.

	Acidez total (puntos normales)	Acidez libre (puntos normales)
Solución 1.....	110,8	46,5
Solución 8.....	42,0	13,2
Solución testigo.	110,0	53,3

Como se observa, nuestra solución 1, la más ácida de la serie, contiene bastante menos fosfórico que la extranjera, utilizada como patrón de referencia. Todavía la 9 contiene menos ácido libre que la solución 8, y aún es mucho más débil la concentración de la 10, destinada a fosfatar a 20° por inmersión.

El tratamiento de las probetas en estudio fué en todo análogo al método empleado en la aplicación del ácido fosfórico. Es decir, las probetas cubiertas totalmente con óxido férrico fueron decapadas frotándolas con un cepillo o carda de alambre de acero; a continuación se aplicó a brocha a las distintas probetas cada una de las soluciones antes mencionadas (soluciones de la 1 a la 10), y una vez secas, después de transcurridas veinticuatro horas, se las dió una sola mano de clorocaucho al óxido de hierro rojo. A las veinticuatro horas de aplicada la pintura, ya seca ésta, se llevaron todas las probetas a la cámara de niebla salina, al objeto de comprobar su resistencia a la corrosión.

Al impregnar las probetas con las soluciones de elevado contenido en ácido fosfórico, las superficies de aquéllas quedan con un aspecto análogo a la aplicación de un barniz flúido, algo untosas al tacto debido a la viscosidad de la solución; en cambio, a las que se trataron con soluciones de baja acidez formaron capas blancas ligeramente pulverulentas. No obstante, el aspecto final después del tratamiento depende de la cantidad y naturaleza del óxido presente, una vez realizado el decapado a cepillo.

En el cuadro segundo se pone de manifiesto el comportamiento de las probetas tratadas con las distintas soluciones frente a la acción corrosiva acelerada de la niebla salina.

CUADRO II

Resistencia frente a la acción corrosiva de la cámara de niebla salina, expresada en horas, de las probetas fosfatadas con las soluciones de aplicación directa ya indicadas y acabadas al clorocaucho-óxido férrico.

Probetas	Acidez retenida expresada en mgr/dm² de ácido fosfórico	Presencia de pequeños puntos aislados de orín	Corroídas	Adherencia de la pintura
1	94,5	316 horas	448 horas	560 horas. Suelta la pintura.
2	75,2	232 »	380 »	616 horas. Suelta.
3	31,5	364 »	488 »	644 » Levantada y vejigada.
4	38 5	316 »	488 »	560 horas. Levantada y vejigada.
5	24,5	396 »	560 »	660 horas. Se desprende al frotar.
6	21,7	464 »	560 »	660 horas. Se desprende al frotar. pero menos que la anterior.
7	17,5	644 »	Sin corroer	660 horas. Se desprende al frotar sólo en uno o dos puntos.
8	5,6	No observados	»	660 horas. Se desprende al frotar. sólo en uno o dos pequeños puntos.
9	Sin determinar	231 horas	276 horas	Permanece adherida.
10	»	86 »	141 »	» »

En el cuadro anterior se indican, como ya se hizo en el caso del ácido fosfórico, la cantidad de éste retenido por unidad de superficie de la probeta tratada, y cuya determinación se efectuó del modo antes descrito. En este caso, el valor máximo del contenido ácido por unidad de superficie (solución 1) es muy próximo al mayor valor numérico del tratamiento directo con ácido fosfórico (100,4 mg/dm²).

De este cuadro se deduce que las probetas tratadas con las soluciones 7 y 8 son las más resistentes a la acción corrosiva de la cámara de niebla salina, en tanto que las de elevado contenido en ácido fosfórico se pican y destruyen más fácilmente.

Esta experimentación se realizó por duplicado, introduciendo la

variante de un postratamiento de las probetas con una solución de cromato sódico al 4 por 1.000, una vez que aquéllas fueron sometidas al tratamiento general ya indicado en el caso anterior. Para ello, después del decapado a cepillo y del fosfatado a brocha con cada una de las soluciones, y una vez secas las probetas después del transcurso de veinticuatro horas, se aplicó también a brocha una sola mano de la solución de cromato sódico, humedeciendo totalmente las superficies de aquéllas. Después de esta aplicación se dejó transcurrir un espacio de tiempo de veinticuatro horas, y a continuación se las pintó con una mano de clorocaucho del antes usado.

Esta modificación se introdujo al objeto de disminuir la cantidad de ácido retenido y evitar así sus posibles acciones perjudiciales sobre la capa de pintura aplicada como acabado de la capa fosfática. Con este tratamiento se consigue una notable disminución de la acidez retenida ; así, por ejemplo, unas probetas de las que se trataron con una de las soluciones fosfáticas ya mencionadas acusaron los siguientes contenidos en ácido fosfórico, determinando estos valores volumétricamente con sosa 1/100 N., según el método ya expuesto

A las 24 horas del fosfatado a brocha	25 mg/dm²
» » 48 » » »	22 mg/dm²
» » 72 » » »	17 mg/dm²
» » 24 » » » y después cromato sódico al 4 por 1.000	6 mg/dm²

Este tratamiento con cromato hace decrecer la acidez, y lo juzgamos necesario como sustitutivo del enjuagado con agua fría o caliente, que es el procedimiento normal de eliminar la solución fosfática y la acidez en un verdadero proceso de fosfatación, ya que dicho enjuagado no es realizable en la práctica en las grandes estructuras.

De los datos numéricos de la acidez retenida en función del tiempo, más arriba expresados, se deduce que la acidez decrece a medida que aumenta el tiempo de secado, o mejor dicho, el tiempo que transcurre entre el fosfatado a brocha y la aplicación de la pintura. Esto, a primera vista, parece aconsejar que una vez aplicada la solución fosfática, y antes del pintado, debe transcurrir un largo período de tiempo, cuanto más dilatado mejor ; pero esto sólo se puede llevar a la práctica si las condiciones meteorológicas lo permiten, pues en caso de lluvia ésta arrastraría la capa y destruiría el tratamiento.

El cromato sódico, además de neutralizar la acidez libre en exceso se descompone parcialmente, principalmente en las probetas tra-

tadas con soluciones de elevado contenido ácido. Estas probetas, que retienen grandes cantidades de ácido libre, al aplicar sobre ellas la solución de cromato se cubren con una ligera película verdosa que indica la presencia de una pequeña concentración de iones Cr $^{+++}$. Las películas verdosas no se forman sobre las superficies de las probetas que se sometieron a la acción de las soluciones de baja acidez (9 y 10).

Las probetas tratadas con las distintas soluciones, después con cromato sódico al 4 por 1.000 y con una mano de clorocaucho al óxido férrico, se introdujeron en la cámara de niebla salina para observar su comportamiento. Las notaciones de las probetas son las mismas que en el caso anterior, pero agregando una C, indicativa de la aplicación del cromato. En este caso, las probetas 9 C y 10 C corresponden a las que fueron tratadas con las soluciones fosfáticas equilibradas a 95° y 20° C., y que a su vez se acabaron con cromato sódico y una mano de pintura al clorocaucho-óxido férrico.

En el cuadro tercero se indican los resultados obtenidos con dichas probetas frente a la aspersión de la solución de NaCl al 3,5 por 100 en la cámara de niebla salina.

CUADRO III

Resistencia frente a la acción corrosiva de la cámara de niebla salina, expresada en horas, de las probetas fosfatadas con las soluciones de aplicación directa ya indicadas y postratadas con cromato sódico al 4 por 1.000, y terminadas con pintura al clorocaucho-óxido férrico.

Probetas	Presencia de pequeños puntos aislados de orín	Corroidas	Adherencia de la pintura
1 C	272 horas	616 horas	560 horas. Pintura rugosa y suelta.
2 C	272 »	644 »	Permanece adherida.
3 C	232 »	560 »	660 horas. Se desprende al frotar.
4 C	560 »	616 »	660 » » »
5 C	160 »	364 »	560 » » »
6 C	188 »	380 »	560 » » »
7 C	560 »	Sin corróer	660 » » » sólo en uno o dos puntos.
8 C	616 »	»	660 horas. Se desprende al frotar sólo en uno o dos puntos.
9 C	231 »	276 horas	Permaneoe adherida.
10 C	86 »	141 »	» »

Aquí, como en el proceso sin cromato, el mejor comportamiento corresponde a la probeta 8 C, tratada con la solución menos ácida de la serie. También se observa, como anteriormente, que los resultados son tanto más deseables cuanto menor es la concentración en ácido libre de las soluciones empleadas.

En los dos casos, con y sin cromato, se dió como punto final de experiencia las seiscientas sesenta horas de permanencia en la cámara de niebla, ya que a este tiempo, al frotar con un paño la pintura se desprendía en algunas pequeñas zonas de las probetas 7, 7 C, 8 y 8 C. No obstante, desde el punto de vista corrosivo, prescindiendo de las aristas y los vértices, se hallaban aquéllas en buen estado, ya que no presentaban más que algún pequeño punto aislado de orín.

Es lógico pensar que pueden producirse perturbaciones debido al ácido libre existente bajo la capa de pintura, sobre todo si dicho ácido se pone en contacto con el agua o la humedad, lo cual causaría un aumento de la ionización y, por lo tanto, daría origen a un ataque sobre el metal base y al consiguiente desprendimiento de hidrógeno. Este gas produciría la hinchazón y el levantamiento de la capa de pintura. Normalmente, la pintura evita el contacto directo del ácido fosfórico con la humedad, en virtud de la impermeabilidad de la misma, sobre todo si es de buena calidad.

Sin embargo, en una estructura marina, el peligro de vejigamiento es inminente, ya que su vida de servicio transcurre en una inmersión prolongada en el agua de mar y, además, generalmente está sometida a acciones mecánicas que pueden causar rayaduras o levantamientos en la capa de pintura por roce o percusión, quedando allí expuesto el metal, la película de fosfato y el ácido fosfórico retenido al contacto directo del agua de mar.

Como ya se indicó, tanto los productos nacionales como extranjeros de fosfatación directa de las grandes estructuras son muy ácidos y se aplican a brocha, previo un ligero decapado, y una vez seca la superficie sin ningún otro postratamiento, a menos que se utilice un ligero frotamiento con un paño para eliminar el exceso de la capa pulverulenta, se pinta la estructura, por lo que en el momento de la aplicación de este acabado final existe en la superficie ácido fosfórico libre. No se puede eliminar la acidez retenida por la superficie por medio de un enjuagado a fondo, como se realiza en un verdadero proceso fosfático, por las dificultades fácilmente comprensibles. Nosotros hemos ensayado la eliminación de esta acidez neutralizán-

dola por impregnación con una solución de cromato sódico al 4 por 1.000.

Con objeto de comprobar el efecto de la presencia de rayas o zonas desnudas en las películas de pintura, de las probetas tratadas con las soluciones que constituyen la serie (1 a 8), con y sin el postratamiento con cromato sódico, procedimos a producir dos rayas paralelas en las superficies acabadas según se ha indicado. Las probetas acabadas y rayadas se sumergieron, a las veinticuatro horas de pintado a brocha, en vasos que contenían 250 c. c. de agua de mar.

Unas horas después de la inmersión, las probetas no tratadas con cromato se vejigan y rodean de burbujas de hidrógeno, lo que es francamente ostensible en las probetas a las que se aplicó las soluciones 1, 2, 3 y 4, apreciable en las 5 y 6, y muy poco visible en las 7 y 8; estas dos últimas sólo presentan una o dos pequeñas vejigas. Es decir, ocurre lo que se había previsto, y la acción perturbadora, como es lógico, es función de la acidez retenida por las superficies. Las probetas tratadas con cromato no producen vejigas ni desprenden hidrógeno a las pocas horas de inmersión.

Según este resultado, parece conveniente adoptar el cromato sódico como postratamiento de la fosfatación directa. Ahora bien, el ensayo anterior fué realizado por inmersión, prolongando ésta hasta cumplirse los treinta días de la misma, al cabo de los cuales el aspecto de las probetas es el siguiente: Sin tratamiento con cromato, las probetas correspondientes a las soluciones 1, 2 y 3 están muy vejigadas, siendo la 7 y la 8 las menos vejigadas de la serie, y las rayas producidas en todas ellas están libres de corrosión (orín). Tratadas con cromato, a los treinta días de permanencia en el agua de mar, también presentan vejigas o rugosidades las probetas 1 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C y 6 C, si bien son mucho menores que las correspondientes sin cromato, pero en cambio todas ellas presentan bastante orín en las zonas rayadas, siendo las de mejor aspecto la 7 C y 8 C, que no están vejigadas, si bien tienen algún orín en las rayas.

Antes, en la determinación de la acidez retenida por las probetas, se puso de manifiesto que dicho contenido ácido disminuía a medida que transcurría el tiempo de secado de la capa, posiblemente porque el ácido sigue actuando y se consume. Con el fin de comprobar si esto sucedía así una vez pintadas las probetas, procedimos a una nueva inmersión de las mismas, tratadas con las distintas soluciones (1 a 8), sin postratamiento con cromato y cubiertas con la pintura al clorocaucho utilizada en todos los casos. Una vez seca la

pintura, se hicieron dos rayas paralelas de modo análogo a las anteriores. Ahora bien, la inmersión en agua de mar no se efectuó hasta haber transcurrido treinta días de la aplicación de la pintura, período de tiempo en el que el ácido ha podido manifestar cambios, si es que tales cambios tienen lugar.

En este ensayo se observó que el vejigamiento y desprendimiento de gas hidrógeno no se verifica a las pocas horas de iniciada la inmersión, y sólo a las treinta y seis horas las probetas 1, 2, 3 y 4 presentaban algunas ligeras vejigas y se desprendían pequeñas burbujas de gas, pero con mucha menos intensidad que las tratadas del mismo modo, pero sumergidas a las veinticuatro horas de su pintado y rayado. Después de haber permanecido bajo el agua de mar durante un período de tiempo de un mes, idéntico a las anteriores, la probeta 8 prácticamente no presentaba ni vejigas ni óxido férrico; sí presentaban vejigas las otras, particularmente manifiestas en la 1, 2 y 3; las 4, 5 y 6 mostraban algunas, y la 7, muy pocas. Todas estas probetas, lo mismo que la 8, no tenían orín en las zonas descubiertas por rayado.

De lo antes expuesto se deduce que cuanto más tiempo transcurra desde la aplicación total del tratamiento sin haber empleado cromato sódico como postratamiento, es decir, del acabado con pintura, hasta la puesta en servicio por inmersión, caso de los buques en construcción en los astilleros, la eficacia del método será tanto mayor y se podrá eliminar el peligro de vejigamiento si se produjese durante el servicio cualquier raya o área desnuda por percusión en la película de pintura.

Conclusiones

La fosfatación directa indiscutiblemente supone una mejora en la vida de servicio de las pinturas aplicadas sobre las superficies fosfatadas, según este método. No obstante, los resultados no pueden ser nunca idénticos ni reproducibles, puesto que ellos dependerán de la cantidad y naturaleza del óxido férrico presente sobre las superficies de hierro o acero en el momento del tratamiento fosfático.

Las soluciones de aplicación directa han de contener necesariamente más ácido fosfórico que las verdaderas equilibradas a 95° C. Sin embargo, esta acidez libre no ha de ser excesiva, como de hecho acontece con la mayoría de los productos comerciales, pues el valor

protector contra la corrosión decrece a medida que la concentación de ácido libre aumenta.

Por otra parte, la fuerte acidez de la solución es peligrosa, ya que si la pintura de acabado salta o se raya por cualquier acción mecánica, se producen vejigamientos y levantamientos de dicha pintura.

La acidez libre remanente después de la aplicación fosfática se puede eliminar mediante un postratamiento a brocha con una solución de cromato sódico al 4 por 1.000.

Se ha encontrado una notable acción anticorrosiva aplicando a las superficies decapadas con cepillo de alambre de acero una solución fosfática de 42 puntos normales de acidez total y de 13,2 puntos normales de acidez libre. Este tratamiento se puede terminar con una aplicación, también a brocha, de cromato sódico de la concentración antes indicada, frotando a continuación la superficie tratada con un paño para eliminar la capa pulverulenta, y por último, el acabado final de pintura.

No obstante todo lo anterior, y siempre que ello sea posible, lo lógico es proceder a una verdadera fosfatación por inmersión a 95° C. de las partes que constituyen la estructura, para, una vez fosfatadas las piezas, proceder a su montaje y acabado, ya que en este caso los resultados pueden ser rigurosamente controlados, por ser éste un proceso que se verifica de acuerdo con la ley de acción de masas.

BIBLIOGRAFIA

1. «Corrosion Testing Procedures».—F. A. CHAMPION. Chapman & Hall, 37 Essex Street W. C. 2. London, 1952.
2. «Chemical Treatment of Ship's Hulls».—INDUSTRIAL FINISHING, vol. VI número 65, p. 260, nov. 1953.
3. «Protective Coatings for Ships and Marine Installations».—J. C HUDSON. Chemistry Industry, n.° 23, p. 640-651, jun., 1954.
4. «Schiffsbodenfarben und Schiffs-Anstrichmittel».—DR. MANFRED RAGG. Wilhelm Pansegrau Verlag. Abt. der Westlichen Berliner Verlagsgesellschaf Heenemann KG. Berlin-Wilmersdorf, 1955.
5. «Bitumen in the Prevention and Control of Corrosion».—R. P. BELL y K. A. WHEELDON. Corrosion Prevention & Control, vol. II, n.° 11, página 33, nov., 1955
6. «Mechanisn of Wash Primer Action».—J. KRUGER y M. C. BLOOM, Naval Research Laboratory, Washington D. C.—Ind. Eng. Chem., vol. XLVIII, número 8, p. 1354. 1956.
7. «Phosphating Processes for Marine Anti-Corrosion Purposes».—Corrosion Prevention & Control, vol. III, núm. 6, p. 51, jun., 1956.
8. «Corrosion Proofing Railway Coaches».—Corrosion Prevention & Control, vol. III, núm. 8, p. 33, 1956.
9. «Phosphatation en Phase Solvant».—J. BAUDIN. La Chimie des Peintures, 20, 3, 105. 1957.

ADVERTENCIAS A NUESTROS COLABORADORES

Los originales que se entreguen para su publicación en este Boletín, deberán prepararse con arreglo a las siguientes normas:

1.ª Deberán escribirse a máquina, a doble espacio y por una sola cara del papel.

2.ª El título expresará de un modo conciso el contenido del mismo.

3.ª Las referencias bibliográficas se harán por llamada al pie de página, indicándose: nombre del autor (en iniciales) y apellidos (en versalitas); denominación de la revista o libro (en cursiva y en forma abreviada); indicación de la serie (entre paréntesis); si se trata de libros, se añadirán editorial, población y año.

4.ª Estos antecedentes bibliográficos se reducirán estrictamente a los que tengan relación inmediata con el trabajo.

5.ª Cuando se haga referencia a algún método general ya establecido por otros autores, se omitirá la descripción de dicho método, citando tan sólo el trabajo original en que figure.

6.ª Los gráficos y esquemas se limitarán en lo posible y deberán dibujarse sobre papel vegetal, con tinta china, teniendo cuidado de que no excedan de dos o tres aumentos sobre las dimensiones lineales de nuestra publicación y de que estén dibujados los trazos, guarismos y letras con energía suficiente para que su lectura sea fácil una vez reducidos al tamaño adecuado.

7.ª Los esquemas y fotografías que deban ser considerados a escala, deberán ir acompañados de una clara especificación de los aumentos del original, con objeto de que, una vez hecha la reducción en el grabado, puedan calcularse con exactitud los nuevos aumentos.

8.ª Las ilustraciones, tanto fotografías como dibujos, deberán hacerse teniendo en cuenta el contenido del punto 6.º de estas advertencias y que han de prestarse, por su claridad, a una reproducción perfecta. En el caso de que algún autor no disponga de elementos adecuados para remitir pruebas fotográficas que llenen tales requisitos, deberá enviarnos los negativos originales, acompañados de una prueba testigo, numerada. Si se trata de microfotografías, pueden remitírsenos las preparaciones para que sean reproducidas en nuestros laboratorios, con indicación en la preparación del campo que interesa fotografiar.

9.ª Los caracteres o tipos a emplear en la impresión deberán determinarse en los originales de la siguiente manera:

Cursiva: _____

VERSALITAS: _____

VERSALES: _____

Negritas: _____

10.ª Cuando se envíen las pruebas al autor, para su corrección, deberá efectuarse ésta en un plazo no superior a diez días, teniendo en cuenta que cualquier modificación que altere el texto original sólo podrá hacerse previa consulta a nuestra Junta de publicaciones, ya que los originales entregados para su publicación a este Instituto se consideran siempre como definitivamente redactados.

11.ª Aquellos originales que no se ajusten a las normas precedentes podrán ser desechados por la Junta de publicaciones o, en caso de que ésta decida rehacer algunos esquemas o gráficos en forma apta para su reproducción, se cargarán los gastos que se originen al autor del trabajo.

12.ª Los autores acompañarán, en francés o inglés (o simplemente en castellano), un resumen de su trabajo, que no excederá de una extensión de 10 líneas de nuestro Boletín.

eglefino (*Melanogrammus aeglefinus* L.), colín (*Pollachius virens* L.) y locha (*Urophycis tenuis* Mitch.), con indicación de las técnicas usadas.»

74.—Luis Lozano y Rey: «Sobre el fomento de la producción pesquera de las aguas marinas y salobres confinadas; en el litoral de España y en el de sus Territorios de Soberanía y de Protectorado.»

75.—A. R. de las Heras, R. López Costa, F. Cabañas, L. Rodríguez Molins y J. Besada: «Análisis de fondos de la Bahía de Cádiz.»

76.—Angeles Alvariño: «Estudio del zooplancton recogido en la campaña «Vendaval», en Terranova. Marzo, abril y mayo de 1953.»

77.—Angeles Alvariño: «Zooplancton de Terranova (febrero, marzo y junio de 1955)». (Encuadernado con el Boletín núm. 76.)

78.—Antonio Fernández del Riego: «El contenido en carbono orgánico en los sedimentos de la ría de Vigo. Algunos datos sobre la relación carbono-nitrógeno.»

79.—D. Montequi y M.ª D. García Pineda: «Algunas observaciones acerca de la determinación del contenido lipídico en harinas de pescado.» (Encuadernado con el Boletín núm. 78.)

80.—Miguel Oliver: «Biología de la sardina de Baleares.»

81.—Angeles Alvariño: «Estudio del Zooplancton del Mediterráneo occidental.»

82.—Angeles Alvariño: «Zooplancton del Atlántico Ibérico. Campañas del «Xauen» en el verano de 1954.» (Encuadernado con el Boletín núm. 81.)

83.—Campañas del «Xauen» en el Mediterráneo español y en las costas noroeste y cantábrica de España en el año 1951.

84.—Rafael López Costa y Lorenzo Rodríguez Molíns: «Determinación colorimétrica del plomo en el mejillón (*Mytilus edulis*) y en el agua de mar de la ría de Vigo.»

85.—José Ramón Besada Rial y Lorenzo Rodríguez Molíns: «Determinación colorimétrica del glucógeno en el mejillón (*Mytilus edulis*).» (Encuadernado con el anterior.)

86.—Lorenzo Rodríguez Molíns: «Determinación colorimétrica del cobre en el agua de mar y en el mejillón (*Mytilus edulis*).» (Encuadernado con los dos anteriores.)

87.—Lorenzo Rodríguez Molíns y José Ramón Besada Rial: «Estudios químicos sobre el mejillón (*Mytilus edulis*) de la ría de Vigo.» (Encuadernado con los tres anteriores.)

88.—A. Fernández del Riego: «Geognosia y Geotectónica de la ría de Vigo.»

89.—A. Fernández del Riego: «Las condiciones de estancamiento en mares interiores, fiords, bahías y rías, con especial referencia a la de Vigo.» (Encuadernado con el anterior.)

90.—J. González Peña: «Estudio comparativo de la fracción «arcilla» de algunos sedimentos del litoral español». Con un Apéndice de J. Pérez Mateos, sobre «Mineralogía de la fracción «arena» de los sedimentos marinos que se estudian».

NOTA.—Pedidos y correspondencia al Sr. Secretario del Instituto Español de Oceanografía, Alcalá, 27. Madrid.

Imp. F. Domenech, S. A. Tel 31 46 85